



TITLE:

価数揺動・近藤系における自己無
撞着摂動理論(V 高濃度近藤系の理
論の現状と問題点,価数揺動状態を
めぐる理論の現状,科研費研究会報
告)

AUTHOR(S):

倉本, 義夫

CITATION:

倉本, 義夫. 価数揺動・近藤系における自己無撞着摂動理論(V 高濃度近藤系の理論の現状と問題点,価数揺動状態をめぐる理論の現状,科研費研究会報告). 物性研究 1983, 40(2): 26-30

ISSUE DATE:

1983-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90932>

RIGHT:

§1. 序論

稀土類化合物の4f殻は良く局在しているが、4f電子のエネルギー準位がフェルミ準位の近傍にある場合には、伝導電子との相互作用が顕著になり価数揺動現象が引き起こされる。また、Ceでは価数は殆んど $(4f^1)$ であっても4f準位が浅い時には近藤効果が重要になり、種々の物理量に興味ある振舞をもたらし。その例としては、比熱の大きな項、静的帯疎率のCurie-Weiss則からPauli則への推移、抵抗の非単調的な温度変化等がある。これらはCe化合物の場合、価数揺動系(CePd_3 , CeSn_3 etc.)と近藤系(CeAl_3 , CeB_6 etc.)共に見られる特徴である。一方、中性子散乱等で測定される磁気モーメントの緩和率を見ると、価数揺動系では殆んど温度変化がないのに対して、近藤系では温度と共に単調に増加する傾向がある。この温度依存性は局在モーメントに対するKramers則では説明できない。

このような諸現象を統一的に理解するためには、4f電子の強い相関をとりいれ、しかも4f準位の広い範囲にわたって成立する理論形式を作る必要がある。本稿では、この目的のために4f電子と伝導電子との混成を摂動とみなして、その効果を自己無撞着に扱う理論の概要を報告する。本理論では、4f電子間のクーロン相互作用が無揺動状態にはいってないのでFeynman diagramの技法は使えない。しかし、温度グリーン関数との類似を利用して、類似のdiagram技法を適用することが出来る。特に、skeleton graph 適用による各種保存則の保証が、熱力学と動力学を統一的に扱う本理論の第一の特長である。

また、4f殻構造をきちんと考慮できることが本理論の第二の特長である。このことにより稀土類イオンの種類に依存した挙動が理解できる、と考えられる。その顕著な例は、価数揺動化合物 TmSe のモーメント緩和率 Γ_M の温度依存性である。即ち TmSe の $\Gamma_M(T)$ は100 K以上ではCe化合物同様、ほぼ一定であるが100 K以下では $\Gamma_M(T) \sim k_B T$ となる。現実の4f殻では結晶場の効果がしばしば重要になるが、その効果も考慮に入れられる。

しかし、我々の理論の弱点として、稀土類イオン間の相互作用を取り入れることが困難であることも指摘しなくてはならない。これは、分配関数を直接摂動展開しているためで、キュムラント展開を使う温度グリーン関数法にはない種々の困難が現れてくる。従って、磁性的秩序や低温の抵抗を論じる場合には、理論の大巾な拡張及び変更が必要になる。幸いなことに、実際的にはイオン間の相互作用が目立った形で現れない物理量が多いので、本理論がそのままの形で高濃度系にも近似的に適用できる場合があるように思われる。

§2. 定式化の概略

我々の稀土類化合物のモデルハミルトニアンは、伝導電子系に対する \mathcal{H}_c 、稀土類イオン系に対する \mathcal{H}_f 、及び混成相互作用 \mathcal{H}' から成る。系全体の分配関数 Z で伝導電子部分 $Z_c = \text{Tr}_c \exp(-\beta \mathcal{H}_c)$ を因子化し、稀土類イオン間の相互作用を無視すると、

$$Z = Z_c Z_f^N \quad \text{が得られる。ここで、} N \text{ はイオンの総数であり、} Z_f \text{ は一つの4f}$$

殻に対する \mathcal{H}' の効果を考慮した分配関数である。即ち、任意のサイト \vec{R}_i において、

$$Z_f = \text{Tr}_f \{ \mathcal{P} \exp[-\beta \mathcal{H}_f(\vec{R}_i)] T_\tau \exp[-\int_0^\beta \mathcal{H}'(\tau, \vec{R}_i) d\tau] \},$$

と与えられる。ここで \mathcal{H}_f に関する平均は射影演算と考え、演算子 \mathcal{P} で表している。

さて、 $4f$ 殻状態を足とする解核(対角)行列 $\hat{R}(\tau) = \mathcal{P} \exp(-\tau \mathcal{H}_f) T_\tau \exp[-\int_0^\tau \mathcal{H}'(\tau') d\tau']$ を導入する。ここで $\mathcal{H}_f, \mathcal{H}'$ は \vec{R}_i サイトに属する(以下でも同様)。 $\hat{R}(\tau)$ は微分方程式

$$(\frac{\partial}{\partial \tau} + \mathcal{H}_f) \hat{R}(\tau) + \int_0^\tau d\lambda \hat{\Sigma}(\tau-\lambda) \hat{R}(\lambda) = 0, \quad \dots (1)$$

を満たし、 Z_f は $Z_f = \text{Tr}_f \hat{R}(\beta)$, $\dots (2)$ と書ける。(1)で自己エネルギー行列 $\hat{\Sigma}(\tau-\lambda)$ は射影演算子 $\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P}$ を用いて

$$\hat{\Sigma}(\tau-\lambda) = \mathcal{P} \mathcal{H}'(\tau) T_\tau \exp[-\mathcal{Q} \int_\lambda^\tau \mathcal{H}'(\tau') d\tau'] \mathcal{Q} \mathcal{H}'(\lambda), \quad \dots (3)$$

と与えられる。(1)を Laplace 変換すると $\hat{R}(z) = [z - \mathcal{H}_f - \hat{\Sigma}(z)]^{-1}$ が得られ、Laplace 逆変換から (2)は

$$Z_f = \text{Tr}_f \int \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \hat{R}(z) = \text{Tr}_f \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta \epsilon} (-\frac{1}{\pi}) \text{Im} \hat{R}(\epsilon + i\delta), \quad \dots (4)$$

と書くことができる。ここで z の積分路は $[-\infty + i\delta, -\infty - i\delta]$ であり、(4)の等式は、 $\hat{R}(z)$ と $\hat{\Sigma}(z)$ が実軸以外では正則である性質を利用して(1)の性質は \mathcal{H} のエルミート性から出てくる。 $T=0$ ($\beta=\infty$)では基底状態エネルギーが Z_f を決める。

自己エネルギー行列 $\hat{\Sigma}(z)$ の要素 $\Sigma_\gamma(z)$ の振動展開は Goldstone 図形で表すことができる。特に Anderson model では、 $4f^0, 4f^1$ 状態での最低次の自己エネルギー $\Sigma_0^{(2)}, \Sigma_\sigma^{(2)}$ は各々、

$$\Sigma_0^{(2)}(z) = \text{---}\overrightarrow{\text{---}}\text{---} = 2V^2 \sum_k f(\epsilon_k) / (z - \epsilon_f + \epsilon_k)$$

$$\Sigma_\sigma^{(2)}(z) = \text{---}\overleftarrow{\text{---}}\text{---} = V^2 \sum_k [1 - f(\epsilon_k)] / (z - \epsilon_k)$$

と表すことができる。ここで V は混成の大きさ、 ϵ_f は $4f^1$ 準位の位置、 $f(\epsilon_k)$ は伝導電子に対するフェルミ分布関数である。上図で $\overrightarrow{\text{---}}$ は $R_\sigma^{(0)}(z) = (z - \epsilon_f)^{-1}$, $\text{---}\overleftarrow{\text{---}}$ は $R_0^{(0)}(z) = z^{-1}$, $\text{---}\overrightarrow{\text{---}}$ は伝導電子を表している。

さて、自己エネルギーを表す図形のうち、その中に更に自己エネルギー要素が含まれていないものを skeleton diagram と呼ぶ。この意味は通常の Feynman diagram¹⁾ の場合と同様である。そして各図形中の $R_\gamma^{(0)}(z)$ をくりこまれた解核 $R_\gamma(z)$ で置き換える。この結果、 $\hat{\Sigma}(z)$ は skeleton diagram の混成に関する次数 n に従って $\hat{\Sigma}(z) = \sum_{n=2}^{\infty} \hat{\Sigma}^{(n)}(z)$ と展開される。 n は偶数のみが寄与する。

これらの準備の結果、 Z_f は $\hat{R}(z)$ の汎関数として表される。その結果は $\hat{\Sigma}^{(n)}(z)$ を $\hat{R}(z)$ の汎関数とみなして次のようになる。

$$Z_f = \Phi\{\hat{R}\} - \text{Tr}_f \int \frac{dz}{2\pi i} e^{\beta z} \{ (z - \mathcal{H}_f) \hat{R}(z) - 1 - \ln[(z - \mathcal{H}_f) \hat{R}(z)] \},$$

$$\Phi\{\hat{R}\} = \sum_n \frac{1}{n} \text{Tr}_f \int \frac{dz}{2\pi i} e^{\beta z} \sum^{(n)}(z) \hat{R}(z) = \sum_n \Phi^{(n)}.$$

これから Z_f が次の性質 ① $\delta Z_f / \delta \hat{R}(z) = 0$ if $\hat{R}(z) = [z - \mathcal{H}_f - \hat{\Sigma}(z)]^{-1}$,

$$\textcircled{2} \quad \delta \Phi / \delta R_f(z) = \Sigma_f(z) e^{-\beta z} / (2\pi i)$$

を持つことがわかる。①と②は温度グリーン関数法における熱力学ポテンシャル Ω の従う変分原理¹⁾に対応する。いくつかの n に対する $\Phi^{(n)}$ の図形を示そう。

$$n=2 \quad \text{[Diagram: A vertical line with a loop at the top]}, \quad n=4 \quad (\text{奇々なし}), \quad n=6 \quad \text{[Diagram: A hexagon with internal lines]}, \quad \dots$$

$\Phi^{(2)}$ は直接の摂動展開では伝導電子の線が交叉しない図形をすべて考慮したものに対応する。 $n=2$ を考える近似を以後 non-crossing 近似 (NCA) と呼ぶことにする。NCA は近藤領域の Anderson model ではやや粗い近似であるが、 $4f$ 殻の全運動量 J が増すにつれてより正確になると考えられる。これは中間状態の縮重度がふえるためで統計力学の $1/n$ 展開に相当するものと思われる。

NCA では $\hat{\Sigma}(z)$ は積分方程式の解として求まる。Anderson model の場合には、

$$\Sigma_o(z) = V^2 \sum_{k_o} f(\epsilon_{k_o}) R_o(z + \epsilon_{k_o}) \dots (5), \quad \Sigma_o(z) = V^2 \sum_{k_o} [1 - f(\epsilon_{k_o})] R_o(z - \epsilon_{k_o}) \dots (6)$$

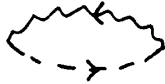
が解くべき方程式である。この方程式は高温では摂動展開で解けるが、低温では数値計算に頼らざるを得ない。 $T=0$ では、方程式系 (5), (6) は福垣の結果²⁾を含む。以下では NCA における動力学の議論をごく簡単に述べる。

§3. 一粒子励起スペクトル

NCA は価電子系の一不純物問題においては全温度領域で有効である。これはくりこまれた singlet 状態が非常に安定で、摂動展開の収束が早い³⁾ ことと関連している。NCA は近藤効果も近似的に取り入れているので、 $4f$ 準位がある程度深くなってもなお有効であり続けるだろう。しかし $4f$ 準位が非常に深くなると ($\sim 1\text{eV}$), NCA の示す基底状態が singlet である保証はない。

近藤効果の考慮による著しい帰結の一つは、 $4f$ 電子の状態密度におけるフェルミ準位近傍の狭いピークである⁴⁾。このピークの存在はフェルミ液体理論からも示されるが、我々の理論では、微視的な計算から有限温度におけるその具体的な性状を議論できる。

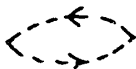
状態密度は遅延グリーン関数の虚数部に現れる。本理論でこれを求めるには、初め Z_f の中に z に依存する仮想的な source field を含ませておき、 Z_f をこの field に関して微分する。この結果は温度グリーン関数に他ならない⁵⁾。 Z_f の停留値性から微分は重からの奇々のみを考えれば十分である。外場に関する微分は、上のグラフにおいて伝導電子線を一本除くことに対応する。即ち、NCA では



が $4f$ グリーン関数を表す図形となる。具体的な表式については文献 5) を参照されたい。

§4. 動的帯磁率

応答関数は、 Z_f に Bose 的な source field を入れておき、それに関する対数微分をとることによって得られる。ここでは特に帯磁率について考える。

T_m 以外の価数揺動イオンは、 $4f^{n-1}$ と $4f^n$ の何れか一方の全角運動量 J が 0 になっている。従って Van Vleck 項以外の帯磁率は、 $J \neq 0$ の奇与のみを考えればよい。例えば、Ce では  が NCA の帯磁率を表す。Vertex 補正がないことにより、 T_m 以外の希土類イオンでは、 $\hat{R}(z)$ がわかっていけば、動的帯磁率は付加的な近似なしに求まる。

一方、 T_m では Ladder 型の vertex 補正が残る。例えば、下記の積分方程式が得ら

$$\text{Diagram with shaded triangle} = \text{Diagram with dashed line} + \text{Diagram with shaded triangle and dashed line}$$

れる。この方程式は、非弾性散乱を含む輸送方程式と等価であり厳密には解けない。しかし、高温領域では、 $R_g(z)$ が鋭いピークを持つことを利用した近似解が可能であり、この近似解は低温領域に接続しても一応妥当に振る舞う。

さて、振動計算が可能な高温域では、森公式によって得られた結果⁷⁾との比較が可能である。本理論では、すべての希土類イオンに対して森公式の結果を再現することがわかった。また価数揺動の生じない深い $4f$ 準位に対しては、高温で Korringa 型の緩和率が得られた。この大きさは、希土類イオンの種類に依存している。具体的表式については、文献 6) を参照されたい。

近藤領域にある Ce の帯磁率は数値計算により求めることができる。静的帯磁率は $T \rightarrow 0$ で飽和し、モーメント緩和率は Korringa 型からのズレを示す。⁸⁾

§5. 検討

$4f$ 電子に対する応答関数を議論してきたが、ここで見方を変えて伝導電子の二体グリーン関数を考えてみる。 $4f$ 電子との相互作用の結果誘起した二体散乱の t 行列は、

$$\text{Diagram 1} + \text{Diagram 2}$$

と与えられる。ここでくりこまれた基底状態が singlet であれば、伝導電子系に対して局所的フェルミ流体理論が成り立つ。⁹⁾ 本理論ではフェルミ流体パラメータを微視的に与えることができる。このパラメータは、 $4f$ 準位の位置と希土類イオンの種類に依存する。

Goldstone diagram を用いる振動展開は、Keiter-Kimball¹⁰⁾ を初め、色々の文献^{3,11)} で議論されている。これらの先行理論は共通して、 G の "regularization" を遂行し、

実エネルギーを持つ "statistical quasi-particle" ¹²⁾ を導入している。無限次の摂動展開においては、実はこの "regularization" は正当化できない。その結果、これらの理論を dynamics に適用すると、色々なことが起きる。¹⁾ 本理論では、複素量のままで定式化を遂げたので、因果律の充足、スペクトル密度の正値性等が保証されている。

参考文献

- 1) P. Nozières: "Theory of Interacting Fermi Systems" (W. A. Benjamin, 1964)
- 2) S. Inagaki: Progr. Theor. Phys. 62 (1979) 1441
- 3) T. V. Ramakrishnan and K. Sur: Phys. Rev. B26 (1982) 1798
- 4) K. Yamada: Progr. Theor. Phys. 53 (1975) 970
- 5) G. Baym: Phys. Rev. 127 (1962) 1391
- 6) Y. Kuramoto: Proc. ICM '82 Kyoto (to be published in JMMM)
- 7) Y. Kuramoto and E. Müller-Hartmann: "Valence Fluctuations in Solids" (North-Holland, 1981) p. 139
- 8) H. Kojima, Y. Kuramoto, and M. Tachiki: to be published
- 9) P. Nozières: J. Low Temp. Phys. 17 (1974) 31
- 10) H. Keiter and J. C. Kimball: Int. J. Magnetism 1 (1971) 233
- 11) N. Grewe and H. Keiter: Phys. Rev. B24 (1981) 4420
- 12) R. Balian and C. de Dominicis: Ann. Phys. 62 (1971) 292